ÉTUDE

N° 424

SUR LE

POINT DE FUSION ET DE SOLIDIFICATION

DES CORPS GRAS

SYNTHÈSE

PRÉSENTÉE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE MONTPELLIER

LE AOUT 1887

PAR

Frédéric BALDY

Né à Pézenas (Hérault)

Aide-Préparateur du cours de chimie minérale et de minéralogie
Lauréat des Concours de fin d'année et des travaux pratiques
1re année (1885) Concours (mention très honorable). Travaux pratiques (médaille d'arg.)
2me année (1886). Travaux pratiques (médaille de bronze)
3me année (1887) Concours (médaille d'or). Travaux pratiques (médaille de bronze)

Pour obtenir le grade de Pharmacien de 1re classe

MONTPELLIER

IMPRIMERIE CRISTIN, SERRE ET RICOME, RUE VIEILLE-INTENDANCE, 5

SERRE ET RICOME, SUCCESSEURS

1887

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553210_0136

École Supérieure de Pharmacie de Montpellier.

PROFESSEURS

MM. J.E. DIACON (I. P. ✿), DIRECTEUR. — *Chimie générale*

J.-E. PLANCHON ✲ ✠✠ (I. P. ✿) — *Histoire naturelle des médicaments. Botanique.*

F. JEANJEAN (I. P. ✿)..... *Chimie analytique et Toxicologie.*

L. SOUBEIRAN ✠✠✠✠..... *Pharmacie.*

A. IMBERT (A. ✿)..... *Physique.*

COURS COMPLÉMENTAIRES ET AUXILIAIRES

MM. MASSOL, chargé du cours..... *Minéralogie et Hydrologie.*

COURCHET, chargé du cours... *Matière médicale.*

GAY, Agrégé ..... *Pharmacie Galénique.*

MALOSSE, Agrégé ..... *Chimie minérale.*

AGRÉGÉS

MM. Th. MALOSSE ✠ (A. ✿).

G. MASSOL.

L. COURCHET.

F. GAY.

Secrétaire : H. GOT (I. P. ✿)

Secrétaire honoraire : F.-J. BLAISE (A. ✿).

NOTA.— L'Ecole de pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats, dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.

A LA MÉMOIRE

DE MON PÈRE ET DE MA MÈRE

BALDY.

A TOUS MES PARENTS

A MES MAITRES

A MES AMIS

BALDY.

INTRODUCTION.

Les remarquables travaux de Chevreul sur les corps gras, la découverte des acides particuliers et des éthers qui entrent dans leur composition, ont depuis longtemps attiré l'attention des chimistes sur les produits des sécrétions végétales ou animales qui se rattachent au groupe déjà si important des graisses.

Notre but était tout d'abord d'étudier la fusion et la solidification pour chaque corps gras en particulier, en nous servant pour cette étude de l'appareil indiqué en 1882 par M. Symons. Nous avons pu nous convaincre, en effet, par l'emploi de cet appareil, qu'il peut être d'un usage précieux toutes les fois que l'on voudra étudier ces deux phénomènes. Toutefois, ce n'est qu'en notant des données particulières, et que ce mode opératoire peut seul fournir, que l'on pourra arriver à des résultats fixes et sûrs.

Mais ces expériences ne pouvaient avoir de la valeur que si elles portaient sur des corps d'origine certaine. Une cause, indépendante de notre volonté, ne nous a pas permis de recevoir ces divers produits assez tôt pour pouvoir effectuer toutes ces expériences. D'autre part, les obligations du service militaire nous empêchent de consacrer à cette étude tout le temps qu'elle comporterait.

Nous avons pensé qu'il serait bon de grouper dans ce travail ce qui avait paru sur ce sujet. Pour faciliter cette étude, nous l'avons divisée en six chapitres.

1° Généralités sur les corps gras.

2° Lois de la fusion et de la solidification.

3° Étude des divers procédés employés.

4° Description de l'appareil Symons; mode opératoire.

5° Tableau des points de fusion et de solidification des divers corps gras.

6° Conclusions.

Qu'il me soit permis, avant d'entrer en matière, d'adresser le témoignage de ma vive gratitude à tous mes Maîtres, pour les marques de sympathie qu'ils n'ont cessé de me donner.

J'adresse en particulier à M. Diacon, Directeur de l'École, à M. Soubeiran, professeur de pharmacie, qui m'a inspiré le sujet de ce travail, et à MM. Massol, professeur-agrégé, et Astre, Directeur du laboratoire des Recherches, l'hommage de ma sincère reconnaissance pour les précieux conseils qu'ils m'ont prodigué, avec la plus grande bienveillance, durant le cours de mes études.

ÉTUDE

SUR

LE POINT DE FUSION ET DE SOLIDIFICATION

DES CORPS GRAS

I

Généralités sur les corps gras.

Dès la plus haute antiquité, les corps gras ont reçu de nombreuses applications dans l'art de guérir. Les auteurs grecs et latins, qui se sont occupés de la question, ont eu soin de nous éclairer sur les propriétés aussi merveilleuses que multiples de chacun de ces corps. Pendant tout le moyen âge, il n'est pas douteux que ces mêmes produits n'aient servi de base à de nombreuses préparations pharmaceutiques; mais l'obscurité des quelques manuscrits parvenus jusqu'à nous ne nous donne que des détails assez vagues sur eux. Cependant, si nous avançons encore de quelques siècles, et que nous parcourions les traités soit de matière médicale, soit de pharmacie pure de l'époque, nous y trouvons décrites, tout au long, les propriétés de chacun d'eux. Et ici, nous pouvons

bien le dire, les opinions sont aussi nombreuses que les auteurs. On est vraiment étonné de la variété des diathèses auxquelles on pourrait appliquer le même corps gras, en s'appuyant sur différents auteurs. Bœclerc, par exemple, parlant du blanc de baleine, s'exprime ainsi: « *Prœter vir-*»*tutem discutientem et diureticam obtinet singularem vim anody-*»*nam, hinc audit anticolicum, antipleuriticum, antiasthmaticum,* »*anticatarrhale* (1). » Charras, au contraire, dans sa pharmacopée royale, n'hésite pas à en faire le type des corps qu'il range dans le groupe des *Emollientia* (2).

Un fait cependant se dégage très nettement de cette étude. Tandis que la pharmacopée moderne n'emploie guère les corps gras qu'à titre d'excipient ou de véhicule, et cela à quelques rares exceptions près, il en était tout autrement aux siècles derniers. Aujourd'hui on est à peu près d'accord pour reconnaître aux corps gras de différentes sortes certaines propriétés générales, qui en font un groupe très bien défini; autrefois, au contraire, on leur attribuait des propriétés absolument particulières. Le mode d'obtention, le genre de vie lui-même de l'animal, étaient tout autant de facteurs qu'il fallait connaître avec le plus grand soin. Plenck, par exemple, après nous avoir décrit la graisse de chat sauvage, a soin d'ajouter : « Outre qu'elle est émolliente, cette »graisse paraît encore avoir une qualité résolutive acrimo-»nieuse, ce qui vient de la manière de vivre très active de »l'animal (3);» aussi la recommande-t-il contre les tumeurs froides.

Et puis, si tout cela réuni ne suffisait pas, on savait encore, par de laborieuses distillations, en extraire la quintessence, qui devenait un produit sans rival.

(1) *Cynosura Hermanii, curante Johanne Bœclero* 1745. *Pars secunda*, p. 49.
(2) Pharmacopée royale de Moyse Charras, 1676, p, 473.
(3) Pharmacologie chirurgicale de Plenck, 1786, p. 42.

Le même Moyse Charras, que j'ai déjà cité, nous décrit fort longuement la préparation de l'huile blanche de cire. Pour cela, il fait fondre dans une poêle de fer ou de cuivre la cire jaune, la mêle à son poids de cendres de bon bois neuf, et la soumet à deux distillations successives.

La seconde, faite sur la chaux vive, lui fournit un produit, mêlé encore de quelque peu d'esprit et de flegme, qui n'en forme pas moins un excellent diurétique à la dose de 15 à 20 grains dans du vin (1). Cependant on rencontre quelques sceptiques, et nous voyons Lewis nous dire dans sa pharmacopée, à propos des propriétés qu'on attribue aux corps gras, qu'elles appartiennent à toutes les graisses en général; mais sentant très bien combien cette opinion va être combattue, il se hâte d'ajouter, « mais dans un degré plus ou moins grand (2).»

Un fait, non moins important que le premier, vient à son tour fixer notre attention, c'est la prédominance à peu près exclusive des corps gras d'origine animale dans l'ancienne matière médicale.

Leur nombre en est cependant assez considérable, s'il faut en croire ce que nous dit Lewis, d'après lequel le collège de Médecine de Wittenberg, dans l'édition de son dispensaire publiée en 1741, a prescrit jusqu'à 28 espèces différentes de graisses (3). Et nous ne parlons encore ici que des produits qui avaient en quelque sorte reçu véritablement droit de cité. Aujourd'hui ce n'est que pour mémoire que nous citerons l'*adeps Caponis*, *Gallinæ*, *Hominis*, *Serpentium*, *Viperarum*, *Piscis* (4), tandis que des produits d'origine essentiellement végétale sont venus remplacer ces médicaments d'un

(1) Pharmacopée royale de Moyse Charras, 1676, p. 801.
(2) Connaissance des médicaments par Lewis, traduit de l'anglais, 1785, t. I, p. 225.
(3) idem
(4) Linné, *Materia medica*, 1787.

autre âge. Il est, à mon avis, une raison qui me paraît devoir expliquer cet exclusivisme. La plupart des corps gras d'origine végétale nous viennent des pays chauds, qui, mal connus à cette époque-là, étaient loin de fournir les nombreux produits qu'ils nous envoient aujourd'hui. Si par hasard quelque corps nouveau faisait son apparition sur un marché, il devenait le plus souvent la propriété de quelque charlatan, et n'entrait que rarement dans les formulaires pharmaceutiques.

Pour les corps gras d'origine minérale, qui rendent de si grands services non seulement à la matière médicale, mais encore à l'industrie, il est certain que ce sont de véritables conquêtes de la minéralogie et de la chimie moderne.

A cette époque, les relations commerciales, assez difficiles et peu étendues, obligeaient chacun à se servir, je dirai presque exclusivement, des produits que la nature mettait à sa portée. On ne trouve pas dans les ouvrages la moindre trace de ce qui forme aujourd'hui une des parties les plus importantes de la matière médicale pharmaceutique, j'ai nommé la falsification. L'apothicaire d'alors, jaloux de la bonne préparation de ses produits, les élaborait tous dans son officine, et ne s'adressant jamais à un intermédiaire, quelquefois peu scrupuleux, n'avait nullement à rechercher la fraude.

Lorsqu'il lui était impossible de les obtenir lui-même, c'était toujours avec la plus grande bonne foi qu'il agissait, comme en témoigne le passage suivant, spécialement consacré aux graisses : « A l'égard du choix, il est difficile de le »pouvoir expliquer, et la meilleure connaissance qu'il y a, c'est »de les acheter à d'honnestes marchands, et ne pas s'attacher »au bon marché, en ce qu'il est fort facile de donner aux plus »habiles les unes pour les autres, n'y ayant que celui qui les

»a préparées qui en puisse répondre, principalement les »huiles qui ont été préparées par la cornue (1).»

Il ne faut donc pas s'étonner que les apothicaires d'alors n'aient pas songé à déterminer le point de fusion et de solidification des corps gras. Ce n'est que longtemps après que l'on s'est préoccupé de déterminer ces deux données, comme pouvant fournir de précieuses indications sur la pureté des corps gras. Aussi, voyons-nous aujourd'hui tous les chimistes avoir recours à ces déterminations, soit pour identifier le produit, soit pour s'assurer de sa pureté.

Mais, tandis que ces déterminations n'offrent que peu de difficultés pour les corps de composition chimiquement définie, il n'en est pas de même pour les corps gras. Leur passage de l'état solide à l'état liquide ne se fait pas d'une façon absolument nette, ils commencent par devenir pâteux, d'une viscosité plus ou moins grande, pour arriver enfin graduellement à une transparence, une fluidité, différentes pour chaque corps. De là une grande difficulté dans le mode d'observation et par suite de grandes différences dans les résultats.

Pour s'en convaincre, il suffit de consulter deux auteurs différents, et les points de fusion et de solidification indiqués pour un même corps présenteront de notables variations.

A la difficulté de l'observation vient s'ajouter une autre cause d'erreur ; les procédés employés pour déterminer les points de fusion et de solidification varient souvent avec chaque opérateur, et, s'il n'a pas soin plus tard d'indiquer le procédé dont il s'est servi pour faire ces déterminations, on risquera fort de trouver des chiffres différents pour des corps absolument identiques. Nous avons donc pensé qu'il y aurait intérêt à grouper dans un même travail les données existant

(1) Histoire générale des Drogues, Pierre Pomet, 1692, liv. 1, p. 7.

sur ce sujet, et à les contrôler par un procédé identique pour tous les corps gras, et qui par suite donnerait des résultats comparables.

Cependant, pour ne pas étendre notre sujet au-delà des limites dans lesquelles nous avons cru devoir le circonscrire, nous ne nous occuperons dans ce travail que des corps gras solides à la température ordinaire de nos laboratoires.

II.

Lois de la Fusion.

Historique. — Avant 1757, il était universellement admis qu'il suffisait d'ajouter à un corps, parvenu à la température de sa fusion, une petite quantité de chaleur pour le faire fondre en totalité. A cette époque, le célèbre Black fit voir que cette opinion était contraire à la réalité, et démontra, par des faits incontestables, qu'un corps solide, au moment de sa fusion, absorbe une quantité de chaleur plus ou moins considérable, sans que pour cela sa température soit augmentée; et que si, par une circonstance quelconque, le corps liquide repasse à l'état solide, il abandonne la chaleur qu'il a absorbée pendant sa fusion.

Après que nous voyons Black avoir émis des idées aussi justes et aussi nettes sur la fusion et la solidification des corps, on est véritablement étonné de constater les grossières erreurs que plusieurs des chimistes ou des physiciens du siècle passé admettaient encore. Nous trouvons dans les Annales de chimie (1) un extrait d'une lettre du docteur Carradori à M. F. Fontana, concernant les théories du calorique ; elle est vraiment curieuse et mérite à ce titre d'être signalée. L'auteur, en effet, se voit obligé d'admettre deux sortes de calorique, auxquelles il donne un nom spécial : 1° le calorique d'agrégation ou calorique agrégé. Le mot interposé, proposé par quelques auteurs, ne lui suffit pas;

(1) *Annales de physique et de chimie*, t. 29-30

2° le calorique combiné par attraction physique. Pour cet auteur, la première variété de calorique se trouve dans les corps, auxquels elle est associée à l'état de véritable combinaison ; ce sont des composés d'où l'on ne peut enlever du calorique sans décomposition.

Dans certains cas, la combinaison est même tellement énergique qu'on ne peut la détruire. Tel était, par exemple, le cas des gaz permanents, qui ne sont pour lui que le produit de la combinaison intime d'une certaine quantité de calorique et de matière.

Quant au calorique combiné par attraction physique, il le compare à l'eau dans une éponge ; il suffit de faire changer la capacité du corps pour voir le calorique se dégager. Liquéfions de la vapeur d'eau, sa capacité change, son calorique se dégage. Il en arrive même à se demander si le calorique est une substance particulière ou une propriété des corps, et il s'étonne de ce que Lavoisier ne se soit pas prononcé sur cette question ; or Lavoisier avait déjà accompli son œuvre et publié la théorie de la combustion.

Quoi qu'il en soit de ces théories surannées, et que je n'ai citées que pour mémoire, voici quelles sont aujourd'hui les idées généralement admises sur la fusion par les physiciens modernes.

Lorsqu'on élève graduellement la température d'un corps solide, il arrive un moment où il change d'état et devient liquide.

On dit alors qu'il fond, et le degré indiqué par le thermomètre, au moment où ce changement d'état s'accomplit, est le point de fusion ou la température de fusion du corps examiné.

Il est cependant un certain nombre de corps volatils qui font exception à cette loi, et qui passent de l'état solide à

l'état gazeux, sans passer par l'état liquide, au moins à la pression ordinaire.

De même lorsqu'on abaisse progressivement la température d'un corps liquide, ou liquéfié par la chaleur, il arrive un moment où il change d'état et devient solide. Le degré indiqué par le thermomètre, au moment où s'opère ce phénomène, est ce qu'on appelle le point de solidification ou le point de congélation du liquide observé.

Lois de la fusion.— 1° Chaque substance, chimiquement définie, commence à se liquéfier quand elle atteint une température déterminée et constante, que l'on nomme point de fusion, et qui constitue l'un des caractères spécifiques de ce corps.

2° La fusion d'une masse solide ne se fait pas instantanément ; elle dure d'autant plus longtemps que cette masse est plus considérable, et que le foyer qui l'échauffe est moins vif. Mais, quelles que soient cette masse, ou l'énergie du foyer, ou, en général, les circonstances extérieures, la température demeure invariable depuis le moment où la fusion commence, jusqu'à celui où elle est complète.

3° Il y a, pour chaque corps, absorption d'une certaine quantité de chaleur latente, variant d'un corps à l'autre et constituant, pour chacun d'eux, une propriété spécifique.

La chaleur reçue du foyer est employée exclusivement à déterminer le changement d'état. Elle accomplit donc un travail moléculaire qui la transforme en mouvement, et l'anéantit comme chaleur. Ce n'est que quand ce travail moléculaire est accompli qu'elle reprend son caractère ordinaire, et particulièrement son action sur le thermomètre.

Lois de la solidification. — 1° Le point de solidification

d'une substance est fixe et est le même que son point de fusion pour une substance chimiquement définie.

2° La température demeure invariable pendant tout le temps que la solidification met à s'accomplir.

3° La chaleur latente, absorbée dans l'acte de la fusion, est restituée dans la solidification.

La pression, que l'on a longtemps considérée comme étant sans influence sur le point de fusion, agit, en réalité, dans une certaine mesure, tantôt pour l'élever, tantôt pour l'abaisser. Mais l'influence qu'elle exerce est toujours si faible, qu'on peut la négliger dans les expériences ordinaires, sans compromettre sensiblement l'exactitude du résultat obtenu.

Corps pâteux. Corps gras. — Les lois générales que nous venons d'énoncer sont sujettes à d'assez nombreuses exceptions.

Certains corps, le verre par exemple, ne présentent pas, à proprement parler, de température de fusion. A partir d'une certaine température, on observe qu'ils se ramollissent, et au-delà ils passent par tous les degrés de la viscosité, jusqu'à la fluidité parfaite, qu'ils n'atteignent qu'à une température élevée. On n'observe, en aucun moment, d'arrêt bien caractérisé dans la marche ascendante du thermomètre.

Le fer et le platine parmi les métaux, l'acide borique, la gutta-percha, les résines parmi les corps non métalliques, présentent les exemples les plus communs du passage par l'état pâteux. On peut y joindre un certain nombre de corps gras; pour ceux-ci, le phénomène est encore rendu plus complexe, par la facilité avec laquelle ils demeurent en surfusion.

En somme, la fusion ordinaire n'est qu'un cas particulier du phénomène plus compliqué, présenté par les corps pâteux. Si l'on admet que l'intervalle de température dans lequel se

produit le changement d'état d'un de ces corps tende vers zéro, on retombera sur le cas que nous avions étudié d'abord, c'est-à-dire celui d'un brusque changement d'état et d'une absorption de chaleur latente à température constante.

III

Méthodes diverses employées pour déterminer le point de fusion et de solidification d'une substance grasse ou cireuse.

Difficulté que présente la détermination du point de fusion et de solidification.— Il semble, au premier abord, que rien ne soit plus facile que de déterminer expérimentalement ces deux données pour une substance quelconque. Et, pourtant, il n'est peut-être aucune détermination qui présente plus de difficultés, lorsqu'on veut l'établir d'une manière rigoureusement exacte. Il suffit de consulter les ouvrages de chimie ou de physique, pour voir jusqu'à quel point peuvent différer les résultats obtenus sur une même matière. Le point de fusion de la cire jaune s'y trouve exprimé, tantôt par 62°c, tantôt par 63°, 64°, 66° et même 69°.

Deux raisons principales expliquent ces différences: 1° le passage du corps à l'état pâteux pour la fusion ; 2° le phénomène de la surfusion pour la solidification.

Théoriquement, la température à laquelle un corps entre en fusion devrait être exactement la même que celle à laquelle, une fois fondu, il revient à son premier état. Ce n'est pas ce que montre l'expérience: une masse liquide, abandonnée à elle-même, en petite quantité, en dehors de toute agitation mécanique, peut se refroidir bien au-dessous de son point de fusion, sans prendre l'état solide. Ce phénomène, désigné sous le nom de surfusion, s'observe si fréquemment dans la congélation des liquides, qu'on peut presque le regarder comme une conséquence normale et nécessaire de

l'inertie qui leur est propre. Il est très marqué dans certaines circonstances; par exemple, l'acide acétique cristallisé fond à 16°; une fois fondu, il ne se solidifie qu'à près de 0°.

Pour prendre le point de fusion d'un corps gras, il semblerait au premier abord suffisant de fondre dans un récipient quelconque une certaine quantité de la substance, et de mettre en contact avec elle un thermomètre aussi sensible que possible. On noterait la température au moment où le thermomètre restant stationnaire, le corps serait arrivé à la transparence parfaite. Excellent en théorie, ce procédé est d'une application très difficile, et souvent même impossible pour un grand nombre de corps gras. En effet, si d'une part on n'opère que sur de petites quantités, il est souvent malaisé de noter le moment précis où le thermomètre subit un arrêt dans sa marche ascendante. Si, d'autre part, on agit sur une grande quantité de matière, il est bien difficile d'admettre que le thermomètre est avec le corps fluidifié en équilibre parfait de température. Des courants de sens divers se produisent alors dans la masse, et, suivant le point où nous plongerons l'instrument, nous pourrons obtenir des indications thermométriques différentes.

1er Procédé. — Ruedorf (1) indique le mode opératoire suivant: lorsque le corps gras fondu à une douce chaleur a atteint la demi-fluidité, il y plonge un thermomètre qu'il retire peu de temps après. De cette façon, une certaine quantité de la substance reste adhérente au réservoir. Il la laisse se solidifier à l'air, et plonge alors le thermomètre dans un vase en verre de bohême rempli d'eau. Le tout est ensuite soumis à l'action directe d'une source de chaleur. Dans ces

(1) *The determination of the melting and solidifying points of fats, the pharmaceutical journal and transactions, avril* 5. 1873.

conditions, on voit le corps gras se fluidifier petit à petit, et enfin des gouttelettes huileuses se détacher du réservoir et remonter, grâce à leur faible densité, à la surface du liquide; comme le phénomène a une forte durée, on prend comme température de fusion la moyenne entre la température initiale et la température finale.

2me Procédé. — Buignet (1) indique d'opérer de la façon suivante : on prend un tube à gaz en verre blanc, et on l'effile en pointe fermée à son extrémité; d'autre part, on prend un thermomètre très sensible, divisé en dixièmes de degrés, et l'on monte ces deux pièces dans un bouchon de caoutchouc, que l'on adapte à un ballon rempli d'eau. Un bec de Bunsen, placé au-dessous de l'appareil, permet d'élever la température de l'eau d'une façon lente et progressive.

L'appareil étant ainsi disposé, on introduit dans le tube effilé un fragment du corps à essayer. Il tombe à la partie inférieure, sans toutefois pénétrer dans la partie conique effilée du tube. On chauffe graduellement le ballon, en ayant soin de modérer le feu lorsque l'on approche du point de fusion. On voit alors la substance commencer à fondre, phénomène dont on est averti immédiatement par l'apparence particulière que prend le corps gras en s'étalant sur le verre. On note le degré marqué par le thermomètre, et ce degré indique le point de fusion de la substance.

3me Procédé. — On (2) introduit, par aspiration, dans un mince tube capillaire, la substance préalablement fondue. On dispose le tube à côté du réservoir d'un thermomètre dans un bain d'eau, dont on élèvera graduellement la température

(1) Henri Buignet, Manipulations de physique. Paris 1876.
(2) Th. Malosse, Manipulations de Physique. Paris 1886.

et que l'on agitera. Observant alors attentivement le moment de la fusion, on lira à l'instant la température.

4me Procédé.— Angell et Hehner (1) ont indiqué, en 1874, un procédé qu'ils ont mis en pratique pour étudier les falsifications du beurre, et qui est le suivant. On prend un tube en verre blanc de un quart de pouce de diamètre extérieur, et à l'aide de la lampe d'émailleur, on souffle dans ce tube une petite ampoule. Dans cette flotte de verre pyriforme on introduit 3 à 4 grammes de mercure. Le volume de tout l'appareil doit être sensiblement de 1cc. Une grande précision n'est pas nécessaire, car 5 à 10 mill. dans le poids ne correspondent qu'à une faible variation dans le volume. L'ampoule est ensuite placée sur le beurre, et le tout soumis à l'action de la chaleur. On note le degré indiqué par le thermomètre au moment où le flotteur pénètre dans le corps gras.

Ces auteurs prétendent qu'en suivant exactement leur méthode, on n'a jamais de variations dépassant 3 degrés pour les divers beurres, et que ce point est constant pour chaque corps gras pris des mêmes organes.

Voici, du reste, comment ces auteurs indiquent de conduire l'expérience pour prendre le point de fusion du beurre. 20 à 30 grammes de beurre sont placés dans une capsule chauffée au bain-marie. On arrive à la liquéfaction du corps gras, sans atteindre toutefois une température de beaucoup supérieure à celle du point de fusion, et cela pour ne pas décomposer ou altérer le corps. Quand il est fondu, on le coule dans un tube de trois quarts de pouce de diamètre intérieur et long de 6 pouces. On le remplit jusqu'aux deux tiers, et on le maintient fondu jusqu'à ce qu'il soit *parfaitement clair;* dans ces conditions, le beurre se débarrasse de toute son humidité. Après cela, on l'abandonne au refroidissement.

(1) *On butter its analysis and adulterations* 1874.

que l'on pourra hâter par une légère affusion d'eau froide. On place alors le tube dans un vase de 1 litre environ de capacité et rempli d'eau, et l'on a soin de l'enfoncer de façon à ce que le niveau du corps gras dans le tube soit de un pouce environ au-dessous du niveau de l'eau dans le vase. Le tube étant maintenu bien droit, on place le flotteur à mercure sur le beurre. L'appareil ainsi disposé est placé sur un bain de sable, chauffé à l'aide d'un bec de Bunsen, et l'on agite constamment le liquide pour mélanger les diverses couches. On place en outre dans l'eau du récipient un thermomètre divisé en dixièmes de degrés, qui donnera la température à tous les moments de l'expérience. On prendra comme point de fusion le degré indiqué par le thermomètre au moment où le flotteur s'enfoncera.

Grâce à des expériences faites avec des mélanges en proportions définies, ces expérimentateurs ont pu arriver à établir une formule qui permet, étant donné le point de fusion du mélange, de déterminer la proportion des deux éléments constituants. Il faut, pour cela, multiplier le pourcentage du premier élément du mélange par son point de fusion particulier, effectuer la même opération pour le second corps, et diviser enfin la somme des deux produits par la somme du pourcentage.

Si nous désignons ensuite par C le premier corps, et par F son point de fusion ; par C' le second corps et par F' son point de fusion ; enfin, par t la température de fusion du mélange, nous aurons la relation

$$\frac{C.F + C'.F'}{C+C'} = t$$

$$C+C' = 100$$

Il faut en outre tenir compte de la quantité d'impuretés que peut contenir le corps gras, et qui varient de l'un à l'autre.

Pour le beurre elles s'élèveraient, d'après ces auteurs, à 15 p. 100, et seraient dues à l'eau, au caillé et à divers sels.

Voici, d'après ces auteurs, les résultats obtenus pour le beurre, en prenant directement le point de fusion de mélanges en proportions connues, ou en le recherchant au moyen de leur formule.

			Degré trouvé		
Beurre 66,7	Graisse de bœuf 33°3	expérimentalement.	43°1	Calculé	42°0
— 73 0	Suif de mouton 27°	—	42°3	—	40°2
— 10.0	— 90°0	—	48°8	—	49°6
— 85,0	Graisse de bœuf 15°0	—	38°1	—	38°1
— 69,8	— 30°2	—	39°5	—	39°8

Je regrette de n'avoir pas eu entre les mains l'ouvrage même de l'auteur, pour m'assurer que cette formule ne pouvait s'appliquer qu'au beurre en particulier. En effet, j'ai calculé avec cette formule quel devrait être le point de fusion de mélanges faits avec des corps dont la moyenne des points de fusion était tantôt supérieure, tantôt inférieure à celle du mélange, déterminée directement, et voici quels sont les résultats que j'ai obtenus.

Prenons les tableaux dressés expérimentalement par Heintz; nous voyons qu'un mélange de dix parties d'acide palmitique et de quatre-vingt-dix parties d'acide stéarique fond à 67°2. Si nous employons la formule précédente en remplaçant t par sa valeur, nous trouvons 62°5 d'acide palmitique et 37°5 p. 100 d'acide stéarique.

Si nous nous adressons au tableau dressé par Dalican pour les suifs, nous voyons qu'au point de fusion 40 correspond un corps formé de 59,85 d'acide oléique et de 35,15 p. 100 d'acide stéarique. Or, la formule nous indique 86 du premier et 14 p. 100 du second de ces corps.

On voit donc que cette formule doit être impitoyablement rejetée pour tout autre corps que le beurre.

5me *Procédé.* — Voici quelle est la méthode indiquée par Redwood (1) en 1876. On prend une capsule émaillée de 6 pouces de diamètre et de 3 pouces 1/2 de profondeur. Cette capsule, remplie d'eau, va servir de bain-marie. Une seconde capsule de 3 pouces de diamètre et de 2 pouces 1/2 de profondeur est placée dans la première, en ayant soin de la faire reposer sur une petite rondelle métallique, disposée au fond de la première capsule. La seconde est alors remplie de mercure, en ayant soin toutefois que le niveau de ce dernier corps soit inférieur à celui de l'eau contenue dans la première capsule.

L'appareil étant ainsi disposé, on chauffe à part le corps à examiner, et, quand il est devenu demi-fluide, à l'aide d'un agitateur à bout arrondi, on dépose sur le mercure un petit globule de corps gras. Il faut éviter d'opérer avec un corps trop chaud, car, dans ces conditions, la goutte s'étalerait aussitôt sur le mercure, formant une petite nappe solide qui rendrait l'observation beaucoup plus difficile. D'autre part, le corps gras employé doit former une petite boule de 1/8 de pouce de diamètre, et dont le poids est de 1/28 à 1/50 de grain environ. Dans ces conditions, le corps gras au contact du mercure froid se solidifie.

Ces précautions une fois prises, on plonge dans le mercure le réservoir d'un thermomètre, qu'il faudra avoir soin de choisir à réservoir très petit, pour qu'il soit entièrement couvert par le mercure. Le mieux dans ces conditions est de se servir de thermomètres fractionnés, dont le réservoir plus petit et la tige plus courte offrent plus d'exactitude dans la détermination.

(1) T. Redwood, *the determination of the melting points of Butter and other fats* (*The analyst*, 1876).

On chauffe alors le bain-marie soit à l'aide d'un bec de Bunsen, soit à l'aide d'une lampe à alcool, et on règle le feu de façon à ce que la température ne s'élève guère que de 3 à 4 degrés c. par minute. La chaleur se répand dans le mercure, gagne le corps gras, et, si l'on a eu soin de placer le thermomètre très près du corps à liquéfier, on notera comme point de fusion le degré indiqué au moment où le corps viendra remplir la cavité restée libre entre le mercure et le thermomètre.

Ce mode opératoire, un des plus expéditifs et des plus commodes que nous connaissions, est depuis longtemps mis en pratique au laboratoire des recherches de cette école; ses avantages, en effet, sont nombreux. L'emploi du mercure permet la répartition égale et uniforme de la chaleur dans toute la masse; le contact direct des deux corps rend l'opération plus sensible que si l'on interpose entre eux un corps toujours moins bon conducteur de la chaleur. La quantité de produit nécessaire, même à plusieurs observations, est minime, et permet de recourir à ce procédé toutes les fois que l'on n'a que peu de matière à sa disposition. La rapidité de l'opération supprime, en outre, beaucoup de chances d'erreur, et permet d'effectuer plusieurs déterminations en peu de temps.

Quant au mercure, il est indispensable de le prendre très propre. Pour cela, il suffit de s'adresser à du mercure distillé que l'on aura soin, après chaque opération, de filtrer à travers un entonnoir très effilé. De cette façon, le mercure pourra servir très longtemps en offrant toujours une surface parfaitement nette.

6me Procédé. — On place dans une petite capsule de 3 à 4 centimètres de diamètre une certaine quantité de corps gras, de façon à remplir à peu près les deux tiers du réci-

pient. On l'expose ensuite à l'action de la chaleur jusqu'à fusion complète, et on abandonne au repos pendant toute la durée du refroidissement. On choisit un fil de platine de 1 millimètre environ de diamètre, avec lequel on forme un triangle isocèle de 1 centimètre de côté. Le petit équipage est alors placé sur le corps gras, que l'on soumet de nouveau à l'action de la chaleur, mais en ayant soin, cette fois, de plonger dans la masse le réservoir d'un thermomètre. On note, comme point de fusion, le degré indiqué au moment où, par suite de la liquéfaction du corps gras et de la grande densité du platine, le fil métallique gagne le fond du récipient.

7me *Procédé* (1). — Cross et Bevan ont indiqué un petit appareil fort élégant pour prendre le point de fusion des corps gras. Il se compose essentiellement d'une plaque de fer galvanisé ou d'argent, et d'assez faible épaisseur. Sur la plaque elle-même se trouve une petite dépression formant une encoche de $1^{mm}5$ à 2^{mm} de diamètre, et dans laquelle on coule une petite quantité du corps que l'on étudie. On prend ensuite un fil fin de platine, auquel on a donné la forme d'un L, et on le place sur le corps gras lorsqu'il est solidifié. A ce moment, on place le tout dans le mercure, et, par une ouverture ménagée dans la plaque, on fait passer le réservoir d'un thermomètre. On chauffe alors à un feu modéré, et on note, comme point de fusion, le degré indiqué au moment où le fil de platine nage dans la masse fluidifiée.

8me *Procédé.* — Marsh (2), plus éclectique que ses devanciers, modifie les procédés employés, suivant la nature du

(1) F. Cross et J. Bevan. *A new apparatus for the determination of melting points. Chemical society*, 15 janvier 1882.

(1) H.-C.-C. Marsh, *The determination of meltings points* (*Assoc. pharm.* 1886).

corps gras auquel il a affaire. Il divise ensuite les corps à étudier en quatre grands groupes : 1° les camphres, les résines, les cires et les alcaloïdes ; 2° les corps gras ; 3° les substances difficilement oxydables à l'air ; 4° les substances facilement oxydables à l'air.

Pour le premier groupe, il adopte le procédé sur le mercure, indiqué par Redwood ; mais au lieu de disposer son appareil pour amener le corps gras fluidifié en contact avec le thermomètre, comme nous l'avons indiqué, il note le moment où la température reste stationnaire. Il résulte de nos expériences personnelles, que ce point est fort difficile à noter et que par suite les déterminations seront sujettes à plus d'erreurs si l'on suit ce mode opératoire, que si l'on suit celui que nous avons déjà indiqué.

Pour le deuxième groupe, il emploie un procédé sensiblement identique à celui décrit par Buignet.

C'est au premier procédé qu'il a recours pour les corps du troisième groupe ; en remplaçant selon les cas le bain-marie par un bain de sable.

Enfin, pour le quatrième groupe, il met le corps en suspension dans un liquide transparent et sans action chimique sur lui. Il plonge alors un thermomètre dans le liquide et observe le point de fusion indiqué par la fluidité de la masse qui, grâce à la tension superficielle, prend une forme sphérique.

9me *Procédé.* — Un procédé, pour le moins élégant et original, est celui indiqué par M. Himly (1). On argente le réservoir d'un thermomètre très sensible et on recouvre la pellicule d'argent d'un mince dépôt galvanique. On rattache ensuite un fil de cuivre à la double couche métallique.

Si le corps à essayer n'est pas *conducteur*, en fondre une petite quantité dans un tube de verre et y plonger le réser-

(1) *Pogg. ann.* (CLX, 102. 1877).

voir thermométrique. On le retire un instant après avec une couche solidifiée de 1mm d'épaisseur au moins et l'on introduit, dans un tube contenant du mercure, le réservoir ainsi recouvert d'une couche *non discontinue*.

Si le corps est *conducteur*, on introduit le thermomètre nu dans l'une des branches d'un tube de porcelaine en U, une baguette du métal à essayer dans l'autre branche, en rapprochant le plus possible, mais non au contact, la baguette du réservoir thermométrique.

Dans l'un et l'autre cas, on plonge le tube dans un bain d'eau, de solution saline, de glycérine saturée de chlorure de calcium, de mercure ou d'un alliage fondu. On réunit ensuite le fil du thermomètre, les pôles d'une pile Leclanché, une sonnerie et le mercure ou la baguette fusible, en un circuit interrompu, soit par la couche de substance non conductrice, soit par l'intervalle qui sépare la baguette du réservoir thermométrique. On chauffe graduellement jusqu'au moment où la fusion de la substance produisant la fermeture du circuit, on est averti du phénomène par le signal que donne la sonnerie. On note la température indiquée par le thermomètre à ce moment.

Lois de la solidification. —Les différents procédés employés pour déterminer cette donnée reposent tous sur l'observation du moment précis où le corps, passant de l'état liquide à l'état solide, abandonne toute la chaleur qu'il avait absorbée, et que nous avons désignée sous le nom de chaleur latente.

1er Procédé. — On dispose son appareil comme nous l'avons indiqué à propos des points de fusion (2me procédé). On laisse refroidir très lentement, en projetant de temps à autre un petit fragment de corps solidifié, et agitant avant chaque lecture. Il faut alors observer très soigneusement la tempé-

rature, qui pendant un certain temps reste tout à fait ou approximativement stationnaire : c'est le point de solidification. Suivant les circonstances, on pourra prendre la moyenne de deux observations, ou s'arrêter de préférence à l'une ou à l'autre.

2me *Procédé.* — La substance, amenée à l'état liquide, est introduite dans un tube de 10 centim. de longueur et de 0,12 de diamètre intérieur environ. On plonge un thermomètre, divisé en dixièmes de degrés, dans le corps encore chaud, en ayant soin de le sertir dans un bouchon, qui le maintiendra exactement au milieu du tube, l'empêchant ainsi de toucher aux parois. Le tube ainsi disposé est placé dans un flacon vide, qui préservera le tout de l'action directe de l'air. Quand on aura réuni ces différentes conditions, on attendra patiemment le moment où le thermomètre indiquera un arrêt dans sa marche. A ce moment il faudra agiter la masse, 3 fois à droite et 3 fois à gauche, et noter la division à laquelle remontera le mercure dans le thermomètre. Le degré indiqué est pris comme point de fusion. Ce procédé est surtout employé pour déterminer le point de fusion des acides gras du suif.

3me *Procédé.* — L'appareil dont se sert Buignet pour ces sortes de déterminations comprend deux parties essentielles, savoir : un tube qui doit renfermer la substance préalablement fondue, et une enceinte où cette matière doit se refroidir et se solidifier.

1° Le tube destiné à contenir la matière est un tube de verre, un peu plus étroit dans la partie haute que dans la partie basse. La partie inférieure forme la capacité ou le réservoir du tube. La partie supérieure forme une sorte de col, dans lequel on peut engager la tige d'un thermomètre

très sensible. La capacité du tube ne doit pas dépasser 10 cent. cubes.

2° L'enceinte de refroidissement comprend trois espaces cylindriques et concentriques ainsi formés : 1° au centre, une capacité remplie d'air, au milieu de laquelle doit être suspendu le tube contenant la substance fondue et le thermomètre ; 2° une seconde capacité enveloppant la première, et remplie d'eau à la température ambiante ; 3° un troisième espace enveloppant les deux autres et protégeant l'eau contre les influences thermométriques extérieures.

Mode opératoire : Après avoir fait fondre 3 à 4 gr. du corps gras, on l'introduit dans le tube. A son col, on adapte le thermomètre, dont le réservoir doit plonger au milieu même de la masse. Puis on chauffe légèrement de façon à porter sa température de 20 degrés environ au-dessus de son point de fusion. L'enceinte à refroidissement étant convenablement disposée, on introduit dans le cylindre à air le tube contenant la masse et le thermomètre.

Tant que la marche décroissante de la température suit une progression régulière, on peut être assuré que la masse se refroidit lentement sans changement d'état. Mais, dès qu'un trouble survient dans le refroidissement, dès que la température au lieu de décroître, comme elle l'avait fait jusque-là, devient tout à coup stationnaire, ou même s'élève de quelques degrés, par les raisons que nous avons indiqué plus haut, on peut être certain que ce phénomène coïncide avec un commencement de solidification de la matière refroidie. Le degré indiqué par le thermomètre quand il devient stationnaire, ou celui auquel il remonte quand, par suite de l'inertie, la solidification n'a commencé à se produire qu'au-dessous du terme normal, est ce qu'on nomme le point de solidification.

4me Procédé. — Après avoir introduit par aspiration la substance dans un mince tube capillaire, on dispose ce dernier à côté du réservoir d'un thermomètre, dans un bain d'eau, dont on élèvera la température de quelques degrés au-dessus du point de fusion du corps. Laissant ensuite refroidir très lentement, on observe la température de la solidification.

5me Procédé. — Quand on a eu recours à la méthode de Redwood pour prendre le point de fusion, on peut très facilement prendre le point de solidification par le même procédé. Il suffit, en effet, lorsque le corps gras a été complètement fondu, de l'abandonner au refroidissement. En suivant attentivement la marche du thermomètre, qui baisse lentement et régulièrement, on pourra saisir le moment d'arrêt qui correspond au point de solidification du corps gras.

6me Procédé. — Jules Bouis (1), pour étudier la question du mélange des corps gras, a fait usage de la méthode du refroidissement. La matière était fondue dans un tube dans lequel plongeait un thermomètre très sensible, indiquant les dixièmes de degrés. Le tube était placé ensuite dans un vase vide à l'abri de tout changement brusque de température; au moyen d'une montre à secondes, on observait le temps que le thermomètre mettait à descendre de 1 degré, ou bien on notait la température chaque minute ou toutes les 30 secondes.

Bouis a eu soin de s'assurer en outre, par un grand nombre d'expériences, que toutes les précautions indispensables

(1) Observations sur la fusion et la solidification, par M. Jules Bouis. Annales de chimie et de physique, IIIe série, t. XLIV, p. 157.

pour un travail de physique pure devenaient inutiles pour la question qui nous occupe. Il a vu qu'il suffit, pour étudier la loi du refroidissement, de maintenir le tube, au moyen d'un bouchon de liège, dans l'axe d'un flacon vide exposé librement à l'air ou plongé lui-même dans un grand vase d'eau. Les temps que la substance met à se refroidir sont variables, selon les circonstances dans lesquelles on se place; mais peu importe, le moment de la solidification une fois arrivé, on trouve toujours la même température.

A l'appui de son assertion, il cite les deux expériences suivantes faites sur la même matière et dans des circonstances différentes. Dans l'une, on a examiné le refroidissement de l'acide stéarique du commerce, en refroidissant brusquement le vase dans la glace fondante, et observant le thermomètre toutes les trente secondes. Dans l'autre, on a laissé refroidir très lentement le même tube contenant l'acide, dans un appareil rempli de coton, et en notant la marche du thermomètre toutes les cinq minutes.

Les résultats ont été identiques dans les deux cas, on a trouvé que la solidification avait eu lieu à 54°, comme le montrent les nombres suivants :

ACIDE STÉARIQUE DU COMMERCE

Refroidi dans la glace Températures observées toutes les 30 secondes		Refroidi très lentement Températures observées toutes les 5 minutes.
60°0	54°7	71°4
59,5	54,6	68,3
58,9	54,5	65,6
58,5	54,45	63,2
58,0	54,4	60,8
57,6	54,3	58,6
57,3	54,2	56,8
56.9	54,15	55,4
56,5	54,05	54,4
56,25	54,0	54,2
56,0	54,0	54,1
55,7	53,95	54,0
55,5	53,9	54,0
55,4	53,8	53,9
55,2		53,8
55,0		53,75
54,9		53,7
54,8		53,6

A l'inspection des tableaux, on ne voit pas toujours très nettement les résultats de l'expérience. Il convient alors de les représenter par des courbes, qui offrent l'avantage immense de supprimer les erreurs d'observation, et d'indiquer par une ligne horizontale le point où le thermomètre est resté stationnaire.

Nous avons pu nous convaincre nous-même que ce procédé donnait d'excellentes indications; facile à mettre en pratique, il ne demande pas d'appareils spéciaux, et pourra être très utile lorsque l'on ne voudra connaître que le point de solidification d'un corps gras.

IV.

Description de l'appareil Symons ; mode opératoire.

Sous le titre de *Thermo-mycroscopi in pharmacy*, M. Symons a décrit, dans le numéro de juillet 1882 du *Pharmaceutical journal*, un petit appareil destiné à l'étude du point de fusion et de solidification des corps gras. C'est d'après cette description et le dessin qu'il a donnés de cet appareil, que j'ai pu le faire construire dans les ateliers même de cette école.

Tel que je m'en suis servi, cet instrument est essentiellement constitué par un bloc de cuivre fondu. Le dessin que j'en donne à la fin de mon travail est fait à l'échelle de un demi. Le rectangle E F G H mesure 15 centim. de longueur sur 6 de largeur. Le bloc A B C D E I K mesure 6 centim. depuis A jusqu'en B, et 3,5 depuis B jusqu'en D. Il s'élève de K en D de 2 centim. au-dessus de la plaque rectangulaire. En O, on a foré dans le bloc de cuivre un tube de 1,7 de diamètre. Ce tube communique latéralement avec le petit entonnoir M, et avec un second conduit qui vient s'ouvrir sur le côté en L.

L'ouverture O est fermée à la partie inférieure par une mince lame de verre, fixée au moyen d'une petite rondelle métallique et d'un peu de mastic de minium. La partie supérieure porte une pièce à vis, s'adaptant exactement sur le bloc, et en dedans de laquelle est fixée une seconde lamelle de verre, destinée à fermer complètement l'ouverture O.

En L on place un thermomètre à faible diamètre extérieur, monté dans un petit bouchon de liège, en ayant soin de faire

arriver l'extrémité du réservoir thermométrique au-dessous de la lame de verre supérieure.

Par l'entonnoir M on introduit ensuite de la glycérine, de façon à remplir exactement tout l'appareil. Il faut avoir soin de ne faire arriver le liquide que jusqu'au bas de l'entonnoir, car ce dernier est destiné à empêcher le déversement pendant que l'appareil sera soumis à l'action d'une source de chaleur. On devra chasser complètemet tout l'air de l'appareil, car il rendrait l'opération extrêmement difficile. Il y a, pour arriver à ce résultat, un petit tour de main que chaque opérateur saura bien vite trouver au bout de deux ou trois expériences.

L'appareil ainsi disposé est placé sur la platine d'un microscope, en ayant soin de le disposer, pour l'isoler du pied de l'instrument, sur deux petites règles de bois. Au moyen du miroir, adapté au pied du microscope, on envoie la lumière à travers le tube O, qui constitue ainsi un milieu transparent à faces parallèles. On place le corps gras à examiner sur la lamelle de verre, et on met au point en se servant d'un oculaire 2 et d'un objectif 0.

Il ne reste plus alors qu'à observer attentivement pour étudier l'action de la chaleur sur le corps gras. Pour cela, on dispose au-dessous de la lame métallique E F G H et à l'extrémité P une petite lampe à alcool. Par conductibilité, la chaleur se répand petit à petit dans tout le bloc, la glycérine s'échauffe, et au bout d'un temps plus ou moins long le corps entre en fusion.

Pour éviter le plus possible la réfraction de la lumière, lors de son passage à travers les lames de verre, j'ai eu soin de les prendre excessivement minces (0,0002 d'épaisseur).

Les thermomètres dont je me suis servi sont des thermomètres fractionnés de 30° en 30°; de cette façon, la longueur de la tige est très faible, et par suite on peut négliger l'er-

reur due au refroidissement de la colonne mercurielle. Très soigneusement calibrés, ils sont divisés en cinquièmes de degrés.

Dans ces conditions, on peut, avec un peu d'habitude, arriver à regarder d'un œil dans le microscope, et de l'autre lire le degré marqué par le thermomètre; l'opération présente ainsi toute l'exactitude possible.

Grâce à cet appareil, j'ai pu observer, sur des échantillons de cire, par exemple, que jusque vers 50° le corps ne subit aucune variation. Mais tout d'un coup, et à une température parfaitement fixe pour chacun des échantillons sur lesquels j'ai opéré, on voit une partie de la masse se fluidifier, s'étaler sur le porte-objet, tandis qu'elle tient en suspension des cristaux très nets, à arète vive et groupés en houppe. Le temps que ces cristaux mettent ensuite à disparaître est proportionnel à l'intensité de la source calorifique, ce qui fait que l'on ne peut rien conclure du degré marqué au moment où la masse devient absolument limpide et transparente.

Si on l'abandonne ensuite au refroidissement, on voit tout d'un coup réapparaître une certaine quantité de cristaux, qui vont en grossissant, augmentant de nombre, sans toutefois que l'on puisse fixer le moment précis où le tout sera solidifié. En effet, après avoir subi la fusion, le corps gras ne reprend plus l'aspect qu'il avait auparavant.

Voici quelle est, à mon avis, la façon dont il faut interpréter ces phénomènes. Les corps gras sont formés par le mélange de plusieurs corps, qui, soumis à l'action de la chaleur, fondent chacun à la température qui leur est propre; il faut toutefois tenir compte de l'action dissolvante qu'ils exercent les uns sur les autres. Le premier point de fusion est donc, je crois, celui qui correspond au corps le plus fusible.

Quant à la réapparition de ces cristaux au milieu du corps

fondu, elle est incontestablement due à la cristallisation du corps le moins fusible.

Tels sont, je crois, les deux phénomènes que l'on devra s'attacher à déterminer avec exactitude, quand on se servira de l'appareil Symons, tel que je l'ai modifié. Je pense que l'on aura ainsi, pour les corps gras, deux données beaucoup plus sûres que celles adoptées jusqu'à ce jour, et qui pourront contribuer puissamment à éclaircir l'étude de ces corps.

V.

Tableau des points de fusion et de solidification des diverses matières grasses ou cireuses.

Nous avons pensé qu'il pourrait y avoir quelque intérêt à réunir, sous forme de tableaux, les points de fusion et de solidification des plus employés de ces corps. Toutes les fois que cela nous a été possible, nous avons indiqué le nom de l'expérimentateur qui a donné le chiffre que nous citons; en outre, quand il y a eu divergence entre deux auteurs, nous avons pris le chiffre admis par le plus grand nombre.

	Points de fusion.
Axonge (*sus scrofa*) fond entre	26° et 31°
Beurre de vache nourrie en ville	35,3
— d'Hortfordshire	36,1
— Saint-Lawrence	34,8
— Newport	35,3
Beurre de ferme de Niton	34,8
— de chale, N° 1	35,6
— — N° 2	36,3
Beurre rance	35,8
Beurre de Sussex	35,5
— Normandie	35,7
— Jersey	35,3
Beurre salé	35,9
Beurre adultéré de Londres	42,7
— de Kiel	38,4

(Angell et Hehner)

	Points de fusion.
Oléo-margarine pure	40°4
Mélange à parties égales de beurre pur fin, et d'oléo-margarine	36,5
Lanoline (Kaspar)	42,0
Suif de mouton se solidifie à 37,0	
Beurre de Muscade fond	de 41° à 51°0
Cire d'abeilles se solidifie de 63° à 64°0, et fond	de 64° à 65,0
Cire du *Myrica cerifera*	de 47,5 à 49,0
— de *Pela*	82,5
— du *Copernicia cerifera*	de 83,5 à 84,0
— de Chine	82,5
— du *Rhus succedanea*	de 52° à 53,0
— du *Ficus gummiflua*	73°0
— du *Ceroxylon andicola*, au-dessus de	100,0
— du Japon se solidifie de 45° à 46°0, et fond	de 52° à 54,9
Cérosie du *Bumbusa arundinacea*	82°0
Gras de bœuf	de 48,3 à 53,3
Graisse de rôti	42,7
— veau	47,7
Suif végétal de Singapoure (Holmes). Solidific. à 44°0, et fond à	46,6
Huile de palme de l'*Elœis guineensis* (Braconnot)	29,0
Huile d'illipé (*Bassia longifolia*)	de 26° à 28,0
Suif végétal de Chine (*Stillingia sebifera*)	67,0

	Points de solidification	Points de fusion
Beurre de cacao:		
Caraque N° 1 (Porto-Cabello)	29°0	32°0
— N° 2 (Rio-de-Chico)	28,6	32,2
— N° 3 (Carufrano)	28,7	32°0
Guayaquil	29,4	32,4
Para ou Maragnan	29,2	32,4
Trinidad	29,8	32,4
Martinique	28,6	32,2
Bahia	28,8	32°0
Haïti	28,2	31,8
Nicaragua (Val Menier)	28,6	32,0
San Thome (Afrique)	28,4	31,8

(Ch. Dubois et L. Padé).

Acide laurique	42,0
— myristique	53,0
— palmitique	62°
— stéarique	69,2
— hiénique	77,0
— cérotique	78°
Pétréoline (codex)	40°
Paraffinum molle (Pharm. britannique)	de 35° à 40°5
Petrolatum (Ph. des États-Unis)	de 40° à 51°
Unguentum paraffini (Pharm. germanique)	de 35° à 45°
Pétréoline Lancelot	35°
Vaseline Chesebrough	de 33° à 35°
Virginia vaselina	de 40° à 41°
Cosmoline	40°
Deutoline	40°

	Points de fusion
Déodorine.	de 43° à 89°
Virginine se solidifie à 46°, et fond à.	50° (Sonnenschein).
Ozokérite du Caucase. .	de 66° à 72°
— de l'Uttay . .	70°
Cérésine.	57° (Remington)

VI.

CONCLUSIONS.

De l'étude du point de fusion et de solidification des corps gras, Heintz (1) a été amené à tirer les conclusions suivantes :

« 1° En ajoutant à un acide gras de 4 à 10 fois moins d'un »autre acide gras, on abaisse le point de fusion du mélange.

»2° Lorsque les deux acides gras ne diffèrent que de C^4H^4, »le mélange le plus fusible qu'ils puissent former contient, »sur 100 parties, 30 parties de l'acide, dont l'équivalent est »le plus élevé.

»3° Lorsque les deux acides gras diffèrent par $2(C^4H^4)$, le »mélange le plus fusible renferme 25 p. 100 de l'acide le »plus riche en carbone.

»4° Quand la différence est de $3(C^4H^4)$, le mélange le »plus fusible ne renferme plus que 20 p. 100 de l'acide le »plus carboné.

»5° D'où il résulte que le produit le plus fusible s'obtient »avec d'autant moins d'acide à équivalent élevé que les deux »acides constituants diffèrent davantage par le carbone.

»6° Que l'on prenne, d'une part, un mélange formé de »9 parties d'acide $C^nH^nO^4$ et d'une partie d'acide $C^{n+1}H^{n+1}O^4$, »et, d'autre part, un mélange contenant toujours 9 parties du »premier acide, sur une partie d'acide $C^{n-1}H^{n-1}O^4$, on a deux »produits qui possèdent le même point de fusion.

(1) *Journal für praktische chemie*, t. LXII, p. 346, et *Journal de pharmacie*, octobre 1854.

»7° Un mélange contenant un peu plus de trois parties »d'acide $C^nH^nO^4$ et un peu moins de sept parties d'acide »$C^{n+4}H^{n+4}O^4$ possède le point de fusion de l'acide $C^nH^nO^4$ à »l'état pur.

»8° Étant donné un mélange contenant deux acides gras, »qui ne diffèrent que par C^4H^4, on peut abaisser le point de »fusion, en l'additionnant d'une petite quantité d'un acide, »dont l'équivalent est plus élevé que l'équivalent de l'un ou »de l'autre de ces constituants.»

D'autre part, Jules Bouis (1), se servant de son procédé, que j'ai indiqué à propos de la solidification des corps gras, prétend que ses expériences ne l'ont pas conduit à des résultats analogues.

Voici, en effet, quelques-unes des expériences qu'il cite, et qui présentent des résultats assez inattendus:

«*a*. Un mélange de 30 parties d'acide sébacique, et de 70 »parties d'éthal fondu à 150 degrés a commencé à cristalliser »à 49°; il s'est pris en masse à 43°5, et le thermomètre est »resté stationnaire.

»*b*. Un mélange de 80 parties de blanc de baleine, et »20 parties d'acide sébacique a été chauffé à 150°; par le »refroidissement, il s'est déposé, à une température élevée, »une partie solide; le thermomètre n'est pas resté station- »naire : il a continué à baisser régulièrement jusqu'à 45°9, »température que la matière a conservée pendant huit »minutes; or, cette température est celle du blanc de »baleine qui a été employé.

»*c*. Du suif et de l'acide sébacique, fondus à parties égales, »ont donné un mélange qui s'est pris en masse vers 117°; le »thermomètre resté stationnaire est redescendu rapidement

(1) Observations sur la fusion et la solidification des corps gras, par M. Jules Bouis. *Annales de physique et de chimie*, 3me série, t. XLIV, p. 169.

»jusqu'à 33°, point de solidification du suif; il y a donc eu »ici deux points de solidification, quoique la matière parût »solide à 117°.

»*d.* Ce phénomène a été rendu plus visible en ajoutant à de »l'acide stéarique du commerce 15 p. 100 d'acide sébacique. »Par le refroidissement, on a observé un point fixe à 72°, et »un autre à 54°,3. La courbe qui représenterait la marche du »refroidissement offrirait deux points d'arrêt.

»*e.* Un échantillon d'acide stéarique du commerce, renfer- »mant 5 pour 100 d'acide sébacique, s'est pris complètement »à 54°,95 point de solidification de l'acide stéarique qui »avait été employé.

»*f.* Un mélange d'acide éthalique et d'acide stéarique se »solidifiant, l'un à 62° et l'autre à 53°,6, s'est pris en masse »à 54°,6.

»*g.* J'ajouterai enfin que j'ai fondu ensemble 50 parties »d'acide palmitique, et 50 parties d'acide isobénique, dont le »point de solidification est à 53°,5. Par le refroidissement, le »mélange s'est pris à 54°,5; j'ai ensuite réchauffé, après »addition de 5 pour 100 d'acide sébacique, et j'ai obtenu le »point de solidification à 54°,3.»

Les conclusions auxquelles ces deux chimistes ont été amenés suffisent pour montrer que leurs résultats ne s'accordent pas. Il est probable qu'ils ne s'appliquent qu'aux acides sur lesquels ils ont opéré, et que, dans ce cas, le chimiste allemand s'est trop pressé de généraliser.

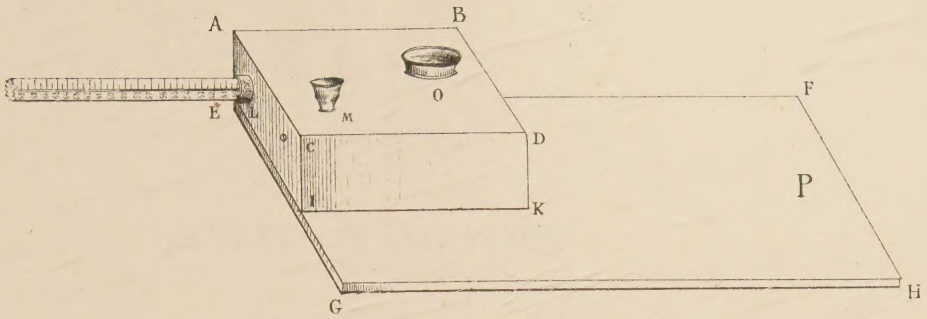
Il me paraît donc qu'il y aurait intérêt à reprendre cette étude en suivant le procédé que j'ai décrit au cours de ce travail. Il est curieux en effet de voir l'influence que certains corps gras exercent sur d'autres corps pour les empêcher de se solidifier. Les matières que l'on emploie quelquefois pour les durcir produisent de bons résultats, sans atteindre le but qu'on se propose, et il ne serait pas sans intérêt pour la

science et pour l'industrie de rechercher les circonstances qui peuvent ainsi changer l'aspect des corps, et leur donner une apparence de dureté qu'ils ne possèdent réellement pas. C'est ainsi, par exemple, que 10 pour 100 de cire blanche détruisent la cristallisation de l'acide stéarique et le rendent cassant, sans que le point de solidification ait changé.

FIN.

Vu et permis d'imprimer :
Montpellier, le 27 juillet 1887
Le Recteur de l'Académie.
Correspondant de l'Institut,
G. CHANCEL.

Vu :
Montpellier, le 27 juillet 1887
Le Directeur de l'Ecole,
J.-E. DIACON.



Appareil disposé pour une observation

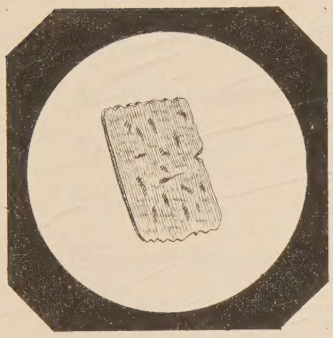


Fig. A

Fig. B

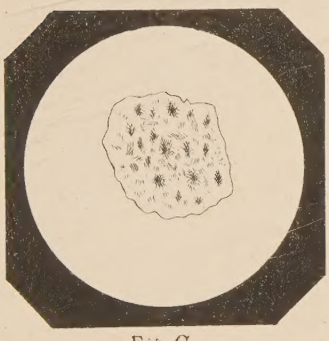


Fig. C

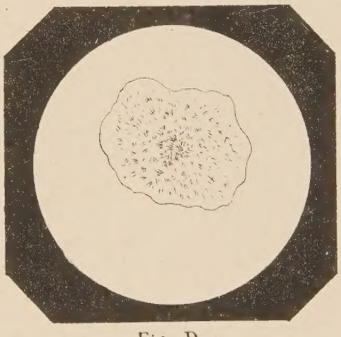


Fig. D

Légende

Fig. A *Aspect du corps vu en lame mince avant l'expérience*

Fig. B *Aspect de la préparation au moment de la fusion du corps le moins fusible*

Fig. C *.....id..... lorsque le corps le moins fusible est tenu en suspension au milieu du premier déja fondu*

Fig. D *Aspect de la préparation au moment de la réapparition des cristaux du corps le moins fusible*

Ces dessins représentent l'Ozokérite avec laquelle ces phénomènes offrent le plus de netteté.

Lith. J. Coulet

LISTE DES PRÉPARATIONS

Acide cérotique.

Palmitate de myricile.

Acide palmitique.

Alcool rectifié.

Ether pur.

Suppositoires au beurre de cacao.

Cérat de Galien.

Savon amygdalin.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

Johanne Bœclerc. — Cynosura Hermanii, 1745.

Moyse Charras. — Pharmacopée royale, 1676.

Plenck. — Pharmacie chirurgicale, 1786.

Lewis. — Connaissance des médicaments, traduit de l'anglais, 1785, t. I.

Linné. — Materia medica, 1787.

Pierre Pomet. — Histoire des drogues simples, 1692, liv. I.

Despretz. — Traité élémentaire de physique, 1825.

Annales de physique et de chimie, t. XXIX-XXX.

Ruedorf. — The determination of the melting and solidifying points of fats; the pharmaceutical journal and transactions, april 5, 1873.

Henri Buignet. — Manipulations de physique. Paris 1876.

Th. Malosse. — Manipulations de physique, Paris 1886.

Angell et Hehner. — On butter its analysis and adulterations, 1874.

T. Redwood. — The determination of the melting points of Butter and other fats (the analyst 1876).

F. Cross et J. Bevan. — A new apparatus for the determination of melting points. Chemical society, 15 janvier 1882.

H.-C.-C. Marsh. — The determination of meltings points (Assoc. Pharm. 1886).

Pogg. ann. — (CIX. 102, 1877).

Jules Bouis. — Observations sur la fusion et la solidification. Annales de chimie et de physique, III^e^ série, t. XLIV.

Heintz. — Journal für praktische chemie, t. LXII, et Journal de pharmacie, octobre 1854.

Braconnot. — Falsification de l'huile de palme (Journ. chim. médic , 3^e^ série, 1849, t. VI, p. 28).

Riche. — Rapport fait à l'Académie de Médecine, Bulletin de l'Ac. de méd. (2), IX, 455.

Holmes. — Pharmaceutical Journal, 24 novembre 1883.

F. Debono. — Etude des paraffines. Montpellier 1886.